

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-160834

(43)Date of publication of application : 20.06.1990

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 63-315554

(71)Applicant : TORAY PHILIPS PETOROORIAMU  
KK

(22)Date of filing : 14.12.1988

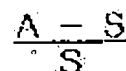
(72)Inventor : NAKAGAWA KEIJI  
ASAKURA TOSHIYUKI

## (54) PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyarylene sulfide having excellent heat stability and undergoing little viscosity change during melt extrusion by reacting S in a sulfur source with an alkali metal hydroxide and a polyhalide in a specified molar ratio.

CONSTITUTION: A sulfur source (a) comprising an alkali sulfide, an alkali hydrosulfide an hydrogen sulfide and an alkali metal hydroxide (b) (e.g. sodium hydroxide) and a polyhalide (c) (e.g. p-dichlorobenzene) are reacted in such a molar ratio that the value of formula I is 0.995-1.05, and the value of formula II is 0.995-1.1 (wherein A is the total number of moles of the alkali metal in component (a) and the alkali metal in component (b), S is the number of moles of sulfur in component (a), and B is the number of moles of component (c)) to obtain a polyarylene sulfide (e.g. polyphenylene sulfide).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-160834

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)6月20日

C 08 G 75/02

NTX

8830-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポリアリーレンスルフィドの製造方法

⑯ 特 願 昭63-315554

⑰ 出 願 昭63(1988)12月14日

⑱ 発 明 者 中 川 啓 次 愛知県東海市新宝町31番地 9 東レ・フィリップスベトロ  
ーリアム株式会社内

⑲ 発 明 者 朝 倉 敏 之 愛知県東海市新宝町31番地 9 東レ・フィリップスベトロ  
ーリアム株式会社内

⑳ 出 願 人 東レ・フィリップスベ 東京都千代田区麴町 4 丁目 5 番21号  
トロリアム株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外 2 名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリアリーレンスルフィドの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

ポリアリーレンスルフィドの製造に当り、硫化アルカリ、水硫化アルカリ、硫化水素からなる硫黄源およびアルカリ金属水酸化物で構成される下記式(I)の値が0.995~1.050でかつ、式(II)で表わされるポリハロゲン化物と硫黄源中のSのモル比が0.995~1.100で反応せしめることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法

$$\frac{A-S}{S} \quad \dots (I)$$

$$\frac{B}{S} \quad \dots (II)$$

(式中、Aは硫黄源中のアルカリ金属およびアルカリ金属、水酸化物中のアルカリ金属のモル数の合計、Sは硫黄源中のSのモル数、そしてBはポリハロゲン化物のモル数である)。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、熱安定性にすぐれたポリアリーレンスルフィドの製造方法に関するものである。

[従来技術]

ポリフェニレンスルフィドに代表されるポリアリーレンスルフィド樹脂は、そのすぐれた耐熱性、耐薬品性により射出成形用、押出成形用等に広く使用されている。しかし、溶融混練時に粘度が変化したり、ゲルが発生したりするという熱安定性に問題があつた。熱安定性の改良に関して特開昭57-90018号公報などに記載されている末端封止剤を重合後期に添加してポリアリーレンスルフィドの末端を安定性の高い末端に変える方法、特開昭61-66721号公報に記載されているアルカリ金属またはアルカリ土類金属のジチオナイトを接触させる方法がある。しかし、熱安定性が十分とは言えず、経済的にコストが高くなるという欠点があつた。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は、熱安定性がすぐれたポリアリーレンスルフィドを製造する方法を提供するものである。

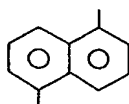
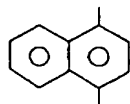
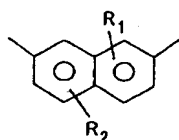
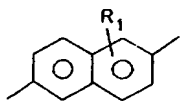
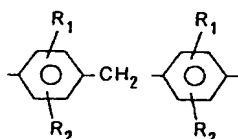
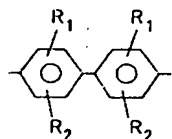
〔問題を解決するための手段〕

上記の目的は、ポリアリーレンスルフィドの製造に当り、硫化アルカリ、水酸化アルカリ、硫化水素からなる硫黄源およびアルカリ金属水酸化物で構成される下記式 (I) の値が 0.995 ~ 1.050 でかつ、式 (II) で表わされるポリハロゲン化物と硫黄源中の S のモル比が 0.995 ~ 1.10 で反応せしめることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法によつて達成される。

$$\frac{A-S}{S} \quad \dots (I)$$

$$\frac{B}{S} \quad \dots (II)$$

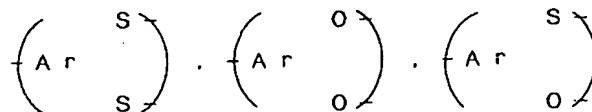
(A は硫黄源中のアルカリ金属およびアルカリ金属、水酸化物中のアルカリ金属のモル数の合計、S は硫黄源中の S のモル数、そして B はポリハロゲン化物のモル数である)。



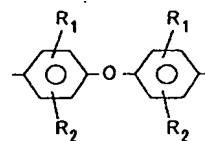
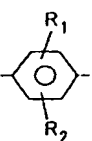
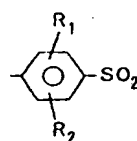
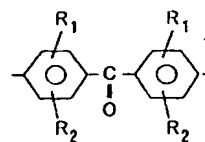
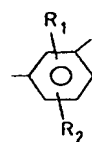
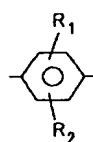
〔発明の具体的開示〕

本発明で製造するポリアリーレンスルフィドとは、式  $\text{Ar-S}$  の繰り返し単位を主要構成単位とするホモポリマーまたはコポリマーである。

この繰り返し単位を主要構成単位とする限り、



等で表わされる少量の分岐結合または架橋結合を含むことができる。Ar としては



( $R_1$ 、 $R_2$  は水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基から選ばれたもの) などがある。特に好ましいポリアリーレンスルフィドとしては、ポリマーの主構成単位として p-フェニレン単位 ( $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—S—}$ ) を 90 モル % 以上含有するポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルフィドケトンがあげられる。

本発明の硫黄源としては、硫化アルカリ、水酸化アルカリおよび硫化水素から選ばれた少なくとも 1 種を硫黄源として使用することができる。硫化アルカリとしては硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化リチウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムなどがあげられ、なかでも硫化ナトリウムが好ましく用いられる。水酸化アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどがあげられなかでも水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。

本発明のアルカリ金属水酸化物としては、水酸

化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどがあげられ、なかでも水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。

本発明において式(I)で表わされる値が0.995~1.050であることが必要であり、特に1.000~1.040が好ましい。0.995未満でも1.050を超えても得られるポリアリーレンスルフィドの熱安定性が悪く好ましくない。

本発明のポリハロゲン化物とはハロゲン原子が2以上でかつ分子量が1000未満の化合物をいう。具体例としては、p-ジクロルベンゼン、m-ジクロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、1,3,5-トリクロルベンゼン、1,2,4-トリクロルベンゼン、1,2,4,5-テトラクロルベンゼン、ヘキサクロルベンゼン、2,5-ジクロルトルエン、2,5-ジクロル-p-キシレン、1,4-ジブロムベンゼン、1,4-ジクロルナフタリン、1,5-ジクロルナフタレン、1-メ

トキシ-2,5-ジクロルベンゼン、4,4'-ジクロルビフェニル、3,5-ジクロル安息香酸、4,4'-ジクロルジフェニルエーテル、4,4'-ジクロルジフェニルスルホン、4,4'-ジクロルジフェニルケトンなどのポリハロゲン置換、芳香族化合物があり、なかでも、p-ジクロルベンゼン、4,4'-ジクロルジフェニルスルホン、4,4'-ジクロルジフェニルケトンが好ましく用いられる。

式(II)で表わされるポリハロゲン化物と硫黄源中のSのモル比が0.995~1.10であることが必要であり、特に0.998~1.05が好ましい。0.995未満でも1.10を超えても得られるポリアリーレンスルフィドの分子量が小さく好ましくない。

本発明の式(I)および式(II)で表わされる比は、重合開始時における比である。つまり、硫黄源およびアルカリ金属水酸化物が水溶液である場合は、一般に脱水工程が必要とされるが、脱水工程への仕込の比ではなく脱水工程終了後の重合

槽へ仕込む比である。もし、脱水工程が行なわれるならば、脱水工程で飛散するS源等を考慮に入れる必要がある。具体的には予め飛散するS源等を測定し、その量を見込して脱水工程へ仕込む方法や重合開始時に本発明の比になるよう硫黄源あるいはアルカリ金属水酸化物とポリハロゲン化物を添加する方法、過剰の硫黄源あるいはアルカリ金属水酸化物を除去する方法などがある。

本発明の式(I)および式(II)で表わされる比が、本発明の範囲を満足すれば本発明の目的は達せられるが一般に極性有機溶媒中で反応せしめられる。極性有機溶媒としては、N-メチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホキシドなどがあげられ、中でもN-メチルピロリドンが好ましく用いられる。反応温度は一般に150~300℃であり、有機カルボン酸塩、有機スルホン酸塩、硫酸アルカリ金属塩、アルカリ土類金属酸化物、

アルカリ金属リン酸塩、アルカリ土類金属リン酸塩、等の助剤を添加することもできるし、水、有機酸、無機酸、末端封止剤等を添加することができる。

本発明で反応せしめられたポリアリーレンスルフィドは極性有機溶剤もしくは水で洗浄され、乾燥して得られる。得られたポリアリーレンスルフィドは熱安定性にすぐれており、繊維、フィルム、成形用樹脂組成物等に用いると、ゲルのないすぐれた機械特性を有した成形品を得ることができる。また、ガラス繊維、炭素繊維、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機充填材、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤等を添加することもできる。また、ポリアミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエステルエラストマー、ポリエーテルアミドエラストマー、ポリアミドイミドポリアセタ

ール、ポリイミド等の樹脂を本発明の効果が損なわれない範囲で配合することができる。

#### [実施例]

以下、本発明を実施例についてさらに具体的に説明する。

#### 実施例 1

攪拌機付の1ℓオートクレーブに硫化ナトリウム・9水塩240.2g(1.0モル)、酢酸ナトリウム24.6g(0.3モル)およびN-メチル2ピロリドン198g(2.0モル)を仕込み窒素を通じながら205℃まで約3時間かけて徐々に加熱し、水144gを留出した。その際、発生した硫化水素ガスを水酸化ナトリウム水溶液に吸収させ、1規定の塩酸で中和滴定を行なったところ、飛散した硫化水素は0.03モルであった。そこで、反応容器を180℃に冷却し、無水の水酸化ナトリウム1.12g(0.020モル)、p-ジクロロベンゼン14.7g(1.0モル)およびN-メチル2ピロリドン149g(1.5モル)を加え、式(I)および式(II)の値はそ

た。そこで反応容器を180℃に冷却し、p-ジクロロベンゼン14.7g(1.0モル)、1,2,4-トリクロロベンゼン1.82g(0.01モル)およびN-メチル2ピロリドン14.9g(1.5モル)を加え、式(I)および式(II)の値は、それぞれ1.036、1.041であった。以下実施例1と同様に反応、洗浄乾燥し、メルトフローレイト50のポリフェニレンスルフィドを得た。また30分後のメルトフローレイト(実施例1と同様に315.6℃30分溶融滞留後、測定)は、55であった。

#### 実施例 3

実施例1と同様の1ℓオートクレーブに硫化ナトリウム・9水塩240.2g(1.0モル)およびN-メチル2ピロリドン198g(2.0モル)を仕込み実施例1と同様に加熱し水144gを留出させた。その際、0.03モルの硫化水素が飛散した。そこで反応容器を180℃に冷却し、硫化水素0.03モルp-ジクロロベンゼン14.7g(1.0モル)、1,2,4-トリクロロベ

ンゼン1.82g(0.01モル)およびN-メチル2ピロリドン149g(1.5モル)を加え、式(I)および式(II)の値は、それぞれ1.040、1.010であった。

次に、窒素ガス圧下に密閉し、260℃まで昇温し、260℃で3時間反応を行なった。重合終了時の内圧は10kg/cm<sup>2</sup>であった。反応容器を1℃/分の速度でゆつくりと冷却後、内容物を取り出し、熱水で数回洗浄し120℃で減圧乾燥した。得られたポリフェニレンスルフィドのメルトフローレイト(ASTM D-12380-70に準ず。温度315.6℃、荷重5kgにて測定。単位g/10分)は100であった。またメルトフローレイト測定器内で30分溶融滞留後のメルトフローレイトは120であった。

#### 実施例 2

実施例1と同様の1ℓオートクレーブに45%水酸化ナトリウム124.6g(1.0モル)、水酸化ナトリウム39g(0.975モル)N-メチルスピロリドン198g(2.0モル)および酢酸ナトリウム24.6g(0.30モル)を仕込み、実施例1と同様に加熱し水65gを留出させた。その際0.03モルの硫化水素が飛散し

ンゼン1.82g(0.01モル)およびN-メチル2ピロリドン149g(1.5モル)を加え、式(I)および式(II)の値は、それぞれ1.000、1.010であった。以下実施例1と同様に反応、洗浄、乾燥し、メルトフローレイト50のポリフェニレンスルフィドを得た。また30分後のメルトフローレイトは510であった。

#### 実施例 4

実施例1と同様の1ℓオートクレーブに硫化ナトリウム・9水塩240.2g(1.0モル)、酢酸ナトリウム8.2g(0.1モル)およびN-メチル2ピロリドン198g(2.0モル)を仕込み実施例1と同様に加熱し水144gを留出させた。その際0.03モルの硫化水素が飛散した。そこで反応容器を180℃に冷却し、無水の水酸化ソーダ1.40g(0.025モル)、p-ジクロロベンゼン14.2.6g(0.97モル)m-ジクロロベンゼン4.4g(0.03モル)およびN-メチル2ピロリドン149g(1.5モル)を加え、式(I)および式(II)の値は、それぞ

れ1.035、1.005であつた。以下実施例1と同様に反応、洗浄、乾燥し、メルトフローレイト600のポリフェニレンスルフィドを得た。また30分後のメルトフローレイトは580であつた。

#### 実施例 5

実施例1と同様の1ℓオートクレーブに無水水酸化ソーダ56.1g(1.0モル)、水酸化ナトリウム40g(1.0モル)、N-メチルピロリドン347g(3.5モル)、水18g(1モル)およびp-ジクロルベンゼン147g(1.0モル)を仕込み、窒素で気相部の空気を置換した後、密閉し、260℃でまで昇温し、260℃で3時間反応させた。この時の式(I)および式(II)の値はそれぞれ1.000、1.000であつた。その後、実施例1と同様に冷却、洗浄、乾燥してポリフェニレンスルフィドを得た。このポリフェニレンスルフィドを260℃の高温オープン中で4時間キュアリングを行なつたところ、メルトフローレイト120架橋ポリフェニレ

ンスルフィドをえ、30分後のメルトフローレイトは110であつた。

#### 比較例 1

実施例1において無水の水酸化ナトリウム1.12g(0.02モル)を添加しなかつた以外は、全て実施例1と同様に反応を行なつた。この時の式(I)および式(II)の値は、それぞれ1.062、1.031であつた。また、得られたポリフェニレンスルフィドのメルトフローレイトは200であり、30分後のメルトフローレイトは370であつた。

#### 比較例 2

実施例1においてp-ジクロルベンゼン147g(1.0モル)を176.4g(1.2モル)に変えた以外は全て実施例1と同様に反応を行なつた。この時の式(I)および式(II)の値はそれぞれ1.040、1.212であつた。得られたポリフェニレンスルフィドのメルトフローレイトは1500であり、30分後のメルトフローレイトは低粘度のため測定できなかつた。

#### 比較例 3

実施例1において、無水の水酸化ナトリウム1.12g(0.02モル)を11.2g(0.20モル)に変えた以外は、全て実施例1と同様に反応を行なつた。この時の式(I)および式(II)の値は、それぞれ0.880、0.855であつた。得られたポリアリーレンスルフィドは褐色で、メルトフローレイトが測定できないほど低粘度であつた。

#### 比較例 4

実施例5において、水酸化ナトリウム40g(1.0モル)を44g(1.1モル)に変えた以外は全て実施例5と同様に反応を行なつた。この時の式(I)および式(II)の値はそれぞれ1.100、1.000であつた。

その後、実施例5と同様に洗浄、乾燥してポリフェニレンスルフィドを得た。このポリフェニレンスルフィドを260℃の高温オープン中で4時間キュアリングを行なつたところ、メルトフローレイトが120の架橋ポリフェニレンスルフィド

を得、30分後のメルトフローレイトは5であつた。

実施例1～5、比較例1～4をまとめると表1のようになる。

表-1

No	式Ⅰの値 (モル/モル)	式Ⅲの値 (モル/モル)	メルトフローレイト (g/10分)	30分後のメルトフロー レイト (g/10分)
1	1.040	1.010	100	120
2	1.036	1.041	50	55
3	1.000	1.010	500	510
4	1.035	1.005	600	580
5	1.000	1.000	120	110
1	1.062	1.031	200	370
2	1.040	1.212	1500	5000以上
3	0.880	0.855	5000以上	-
4	1.100	1.000	120	5
実施例				
比較例				

表-1から明らかなように、本発明の実施例1～5の場合、30分後のメルトフローレイトは、初期のメルトフローレイトとほとんど同じであり、熱安定性がすぐれていることがわかる。それに対して、比較例1～4のように、式(I)および式(II)の値が本発明の範囲からどちらかが外れる場合(比較例1, 2, 4)、ともに外れる場合(比較例3)は、十分な粘度のポリアリーレンスルフィドが得られたなかつたり、30分後のメルトフローレイトが初期のメルトフローレイトに比べて大きく変化し、熱安定性の悪いポリアリーレンスルフィドしか得られない。

#### [効果]

従来の公知例では、硫黄源中のS、アルカリ金属水酸化物およびポリハロゲン化物の比は、一般的記述として広い範囲で設定されていたが、本発明のように、特定の範囲にコントロールすることによつて熱安定性のすぐれたポリアリーレンスルフィドが得られ、溶融押出し時の粘度変化が小さくゲルの発生も少ない。また、副次的にポリアリ

ーレンスルフィド中の、灰分、オリゴマも低下する効果がある。

代理人 浅 村 皓